

**Thickened correctable ink, useful in e.g. roller ball pen without regulator, is based on mixture of water, polar solvent, thickener and dye changing color in presence of alkali, acid, oxidant, reducing agent and/or (de)complexing agent**

**Patent number:** DE19903248  
**Publication date:** 2000-08-10  
**Inventor:** HAISCH PETER (DE)  
**Applicant:** STS SCHREIBGERAETE TECHNIK SCH (DE)  
**Classification:**  
**- International:** C09D11/16  
**- european:** C09D11/16  
**Application number:** DE19991003248 19990128  
**Priority number(s):** DE19991003248 19990128

Report a data error here

**Abstract of DE19903248**

Ink with relatively high viscosity is based on a mixture of water, polar solvent, thickener and a dye that undergoes a color change caused by a pH increasing or reducing and/or oxidizing or reducing and/or complexing or decomplexing substance or mixture.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 03 248 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 11/16**

⑳ Aktenzeichen: 199 03 248.3  
㉒ Anmeldetag: 28. 1. 1999  
㉔ Offenlegungstag: 10. 8. 2000

㉑ **Anmelder:**  
STS Schreibgeräte Technik Schwarzwald GmbH &  
Co. KG, 78112 St Georgen, DE

㉓ **Vertreter:**  
Patentanwälte Westphal, Mussnug & Partner,  
78048 Villingen-Schwenningen

㉒ **Erfinder:**  
Haisch, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 72800 Eningen, DE

⑤6 **Entgegenhaltungen:**

DE	33 37 866 C2
DE	29 45 428 A1
EP	00 32 653 A2
WO	98 42 788 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Schreibflüssigkeit**

⑤1 Es wird eine Schreibflüssigkeit mit erhöhter Viskosität beschrieben, die ein Gemisch aus Wasser, polaren Lösungsmitteln, einem Verdickungsmittel und einen Farbstoff als wesentliche Bestandteile umfasst, wobei der Farbstoff in der Lage ist, durch Einwirken pH-Wert erhöhender bzw. senkender und/oder oxidierender bzw. reduzierender und/oder komplexierender bzw. dekomplexierender Stoffe oder Gemische davon seinen Farbton zu ändern. Diese Schreibflüssigkeit ist insbesondere für ein Schreibgerät ohne Reglersystem oder Speicher geeignet.

DE 199 03 248 A 1

E 199 03 248 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Schreibflüssigkeit mit erhöhter Viskosität gemäss den Merkmalen des Patentspruchs 1. Sie betrifft weiterhin ein Schreibgerät, das diese Schreibflüssigkeit enthält.

Im Schulbereich finden im allgemeinen verschiedene Schreibgeräte mit verschiedenen Schreibflüssigkeiten Anwendung, angefangen vom konventionellen Füllhalter über Rollerballsysteme verschiedenster Art, also Kugelschreibersysteme mit flüssiger Tinte, bis hin zum Kugelschreiber mit pastösem Schreibmittel. Jedes dieser Schreibgeräte hat bezüglich seiner Anwendung und Schreiblänge Vor- und Nachteile.

Vorteil des Rollerballsystems mit einer Tankfüllung gegenüber dem Füllhalter mit einer Patronenfüllung ist die ca. vierbis fünffache Schreiblänge, als Nachteil ist die fehlende Möglichkeit der Fehlerkorrektur mittels eines Tintenlöschers zu sehen. Dieser Umstand ist auch bei Schreibgeräten mit pastösen Schreibflüssigkeiten, z. B. Kugelschreibern, gegeben.

Bei Füllfederhaltern ist als grosser Nachteil die äusserst schlechte Offenlagerfähigkeit des Schreibgerätes anzuführen. Während bei Rollerballgeräten mit Reglern die Offenlagerfähigkeit bei mehreren Wochen liegt, ist bei Füllfederhaltern die Grenze derselben nach wenigen Stunden erreicht. Die Geräte trocknen ein, ein kontinuierlicher Schreibfluss kommt nur noch sehr schlecht zustande.

Allgemein ist bei Schreibgeräten mit Reglersystemen die mögliche Füllung der Regler bzw. im Extremfall das Auslaufen der Schreibgeräte in Betracht zu ziehen. Hier scheint der mit pastösen Schreibflüssigkeiten versehene Kugelschreiber von Vorteil zu sein, jedoch tritt hier das Weichschreiben in den Hintergrund. Schreibgeräte mit Reglersystemen haben zudem die Tendenz, bei reduziertem Atmosphärendruck bei entsprechender Lagerung unter Umständen auszulaufen. Konkret haben diese Schreibgeräte bei Verwendung in Flugzeugen die Tendenz zu Funktionsstörungen bei reduziertem Kabineninnendruck.

Bei Speichersystemen mit Kunstfaserreservoir hingegen tritt der Mangel der unkonstanten Abgabe in den Vordergrund. Hier startet das Schreibgerät mit einer relativ hohen Abgabe, wird aber im Laufe des Gebrauchs immer geringer und wird schliesslich so gering, dass ein homogener Schriftzug nicht mehr möglich ist, obwohl die Mine noch einen hohen Prozentsatz an Schreibflüssigkeit beinhaltet. Als Vorteil kann hier der relativ einfache und somit preisgünstige Aufbau des Schreibgerätes gesehen werden.

Schreibflüssigkeiten, welche mit einem Verdickungsmittel auf eine höhere Viskosität eingestellt werden, benötigen keine Speicher oder Reglersysteme als Reservoir für die Schreibflüssigkeit. Die Schreibflüssigkeit kann direkt in die Mine eingefüllt werden, technisch komplizierte Teile werden nicht mehr benötigt. Mit Reglersystemen eventuell auftretende technische Schwierigkeiten können dadurch umgangen werden.

Hinlänglich bekannt sind Schreibflüssigkeiten für Füllhalter, welche einen Farbstoff verwenden, der durch Behandlung mit einem sogenannten Tintenlöscher in eine farblose Form gebracht werden kann. Dies beruht auf der reduzierenden Wirkung von Sulfit-Ionen im wässrigen Medium, hier wird der verwendete blaue Triphenylmethanfarbstoff der Schreibflüssigkeit in die farblose Form reduziert, während die Sulfit-Ionen zu Sulfat-Ionen oxidiert werden.

Verschiedene Patentliteratur beschreibt dergestalt verdickte Schreibflüssigkeiten höherer Viskosität. Geeignete Verdickungsmittel sind verschiedene Polysaccharide oder synthetische Verdickungsmittel, wie kreuzvernetzbar Acrylsäuren, Polyurethane oder sonstige Polyvinylalkohole mit einer durchschnittlichen Molmasse von ca. 2-6 Millionen.

Die Verwendung dieser Verdickungs- oder Thixotropierungsmittel ist schon seit längerem bekannt. Die Patentschrift DE 33 37 866 beschreibt bereits im Jahre 1983 die Verwendung eines Polysaccharids zur Verdickung von Schreibflüssigkeiten, ebenso die EP 0 210 195. In der Patentschrift US 4 726 845 wird auf mit Thixotropierungsmitteln verdickte Schreibflüssigkeiten eingegangen, jedoch werden nur verschiedene Pigmentpräparationen verwendet.

Die WO 97/16499 geht auf die Verwendung von nicht-carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren ein, um mit Verdickungsmitteln eine radierbare Schreibflüssigkeit mit erhöhter Viskosität zu erhalten. Hier werden als Verdickungsmittel anorganische Verbindungen verwendet.

In der Patentanmeldung DE-OS 196 46 321 wird eine Schreibflüssigkeit beschrieben, die aus einem Gemisch polarer noch- und niedrigviskoser Lösungsmittel mit unpolaren niedrigviskosen Lösungsmitteln besteht. Diesem Gemisch ist ein Thixotropiemittel zugefügt.

In der Patentanmeldung EP 0 587 291 werden zur Erhöhung der Viskosität der Schreibflüssigkeit hochmolekulare kreuzvernetzbar Acrylsäuren verwendet, die dem Gel scherverdünnende Eigenschaften verleihen.

Allgemein können durch Verwendung verschiedener Verdickungsmittel mit scherverdünnenden Eigenschaften zur Herstellung von Schreibflüssigkeiten erhöhter Viskosität besondere Eigenschaften erzeugt werden. So z. B. können Systeme, bei welchen ein hoher Pigmentierungsgrad erwünscht ist, mit eben diesen Verdickungsmitteln sedimentationsstabil gemacht werden, während dies bei Schreibflüssigkeiten normaler Viskosität nur sehr unbefriedigend gelöst ist. Eine Pigmentierung der Schreibflüssigkeit ist jedoch Grundvoraussetzung für eine unter Umständen geforderte Dokumentenechtheit derselben.

Wird ein Zusatzkriterium herangezogen, so werden die Vorteile von Gelgeräten noch offensichtlicher. Werden verschiedene Höhenstabilitätstests (siehe Tabelle 1) mit den Schreibgeräten durchgeführt, so stellt man fest, dass bereits bei einer simulierten Höhe von ca. 1700 m sich die Tinte im Füllhalterregler nicht mehr halten kann und das Schreibgerät ausläuft. Wird dieser Versuch mit einem Reglergerät durchgeführt, so tritt dieser Effekt bei einer simulierten Höhe von 2500 m in Erscheinung. Bei Speichergeräten ist dieser überkritische Zustand bei einer simulierten Höhe von 4000 m erreicht. Bei Gelgeräten ohne Regler oder Speicher kann eine Höhe von über 10000 m simuliert werden, ohne dass das Gerät ausläuft. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die für die Stabilität des Gels in der Mine verantwortlichen physikalischen Parameter bei Veränderung des Aussendruckes nicht bzw. nur unwesentlich ändern. Da zudem mit einem offenen System gearbeitet wird, kann sich an keiner Stelle ein Über- bzw. Unterdruck aufbauen, wie dies bei Schreibgeräten mit Tank oder Patrone der Fall ist, was zum Auslaufen der Schreibflüssigkeit führt.

Tabelle 1

	Höhenstabilität (m)
Füllhalter	< 1700
Reglerschreibgerät	< 2500
Speicherschreibgerät	< 4000
Kugelschreiber	> 10000
Gelschreibgerät	> 10000

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Schreibflüssigkeit zur Verfügung zu stellen, welche in einem Rollerballsystem ohne Reglersystem oder Speicher verschrieben werden kann und durch Verwendung geeigneter Korrekturmittel, wie Tintenlöcher, unsichtbar gemacht werden kann.

Es ist weiterhin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Schreibflüssigkeit zur Verfügung zu stellen, mit der die Schrift korrigiert werden kann, die Abgabe der Schreibflüssigkeit konstant ist und die Offenlagerfähigkeit des Schreibgeräts erhöht ist.

Die vorstehenden Aufgaben werden mit einer Schreibflüssigkeit gemäss Patentanspruch 1 gelöst.

Die vorliegende Erfindung gibt somit eine Schreibflüssigkeit mit erhöhter Viskosität an, die ein Gemisch aus Wasser, polaren Lösungsmitteln, einem Verdickungsmittel und einem Farbstoff als wesentliche Bestandteile umfasst, wobei der Farbstoff in der Lage ist, durch Einwirken pH-Wert erhöhender bzw. senkender und/oder oxidierender bzw. reduzierender und/oder komplexierender bzw. dekomplexierender Stoffe oder Gemische daraus seinen Farbton zu verändern.

Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Flüssigkeit.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Schreibgerät, das die erfindungsgemässe Schreibflüssigkeit enthält.

Das Verdickungsmittel hat die Aufgabe, die Viskosität der Schreibflüssigkeit bei Anwendung einer Scherkraft so stark zu verringern, dass ein niedrigviskoses Sol entsteht. Bei Verwendung dieser Schreibflüssigkeit können Schreibgeräte ohne komplizierte Tintenregler und ohne die oben beschriebenen Nachteile hergestellt werden.

Als Verdickungsmittel werden erfindungsgemäss Biopolymere oder synthetische Polymere verwendet. Vorzugsweise wird Xanthan Gummi eingesetzt. Die Menge des Verdickungsmittels liegt im Bereich von 0,05 bis 0,4 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,15 Gew.-%.

Durch Einarbeitung der Verdickungsmittel mit scherverdünnenden Eigenschaften in Wasser und anschliessendes Versetzen mit verschiedenen Zusatzstoffen, wie Lösungsmittel, Feuchthaltemittel, eindringfähige Lösungsmittel, Trocknungsmittel, Benetzungsmittel, Korrosionsschutzmittel, Konservierungsmittel und Farbstoffe, lassen sich die erfindungsgemässen Schreibflüssigkeiten herstellen.

Die Viskosität der erfindungsgemässen Schreibflüssigkeit liegt im Bereich von  $0,7 \times 10^3$  bis  $50 \times 10^3$  [mPa  $\times$  s].

Die erfindungsgemässe Schreibflüssigkeit ist auf Wasserbasis und enthält Wasser in einer Menge bis zu 70 Gew.-%. Vorzugsweise wird eine Menge von 64 bis 69 Gew.-% verwendet.

Die polaren Lösungsmittel stammen aus dem Bereich der polaren organischen Lösungsmittel. Bevorzugt werden höhere Alkohole, Diöle oder Triöle bzw. Gemische daraus verwendet. Insbesondere bevorzugt sind Ethylenglykol, Diethylenglykol oder sonstige Monoalkohole, Diöle oder Triöle.

Es eignen sich hierbei aber auch Lösungsmittel mit verschiedenen funktionellen Gruppierungen, wie Carboxyl, Ester, Ether, Phenyl, Amino, zyklische Verbindungen, Verbindungen mit sonstigen Heteroatomen, wie Schwefel oder Phosphor und Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppierungen. Als besondere Beispiele können angeführt werden: Ölsäure, Butylacetat, Diethylenglykolmonobutylether, Benzylalkohol, Triethanolamin und Cyclohexanol. Die Menge des einzusetzenden Lösungsmittels soll mindestens 3,8 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt ist eine Menge von bis zu 40,9 Gew.-%.

Als Papiercindringmittel eignen sich besonders, aber nicht ausschliesslich, verschiedene Ether- und Esterverbindungen. Sie werden in üblichen Mengen eingegeben.

Feuchthaltemittel können aus der Gruppe der hygroskopischen hochsiedenden Lösungsmittel gewählt werden, da aufgrund dieser Eigenschaft die Verdunstung von Wasser auf ein Minimum reduziert wird. Nebenbei trägt diese Eigenschaft auch dazu bei, dass sich die Schreibflüssigkeit während der Lagerung in ihrer Zusammensetzung nur unwesentlich ändert und somit auch keine Veränderung der Grundeigenschaften eintritt, wie dies bei einem hohen Verlust von Lösungsmittel über einen langen Zeitraum der Fall wäre.

Des weiteren kann in bekannter Weise die Schreibflüssigkeit mit einem viskoelastischem Nachfolgeelement abgeschlossen sein. Hierfür geeignet ist verdicktes Silikonöl.

Die erfindungsgemässe Schreibflüssigkeit kann gegebenenfalls auch ein pH-Einstellmittel enthalten. In der Regel werden hier Säuren oder Basen angewendet.

Des weiteren kann die erfindungsgemässe Schreibflüssigkeit oberflächenaktive Mittel enthalten. Dazu zählen beispielsweise verschiedene Phosphorsäureester.

Üblicherweise enthält die Schreibflüssigkeit auch ein Konservierungsmittel. Hier kann beispielsweise ein Bakterizid wie Parmetol oder Actidid genannt werden.

Als Farbstoffe werden in den erfindungsgemässen Schreibflüssigkeiten solche Farbstoffe verwendet, welche sich

durch Zusatz von pH-Wert erhöhenden bzw. senkenden und/oder reduzierenden bzw. oxidierenden und/oder komplexierenden bzw. plexierenden Stoffen oder Gemischen ihre Farbe ändern. Hier werden beispielsweise Säurefarbstoffe verwendet, z. B. Acid Blue 93.

Die Farbumschläge können beispielsweise von blau nach farblos erfolgen. Es ist auch möglich, einen Farbumschlag in eine andere Farbe zu bewirken.

Gemäß der vorliegenden Erfindung reagiert der Farbstoff auf pH-Wert senkende bzw. erhöhende und/oder oxidative bzw. reduktive und/oder komplexierende bzw. dekomplexierende Reagenzien durch Veränderung des Absorptionsmaximums.

Durch Kombination von Schreibflüssigkeiten erhöhter Viskosität mit diesen Farbstoffen, welche durch Zusatz von pH-Wert erhöhenden bzw. senkenden und/oder reduzierenden bzw. oxidierenden und/oder komplexierenden bzw. dekomplexierenden Stoffen oder Gemische ihre Farbe ändern, sind die vorstehenden Nachteile, wie Reglerfüllung oder Auslaufen des Gerätes bei Unterdruck, gelöst und die Vorteile, wie Korrigierbarkeit der Schrift oder extreme Höhenstabilität genutzt. Ausserdem wird die Offenlagerfähigkeit des Schreibgerätes durch Verwendung spezieller hochsiedender hochviskoser Lösungsmittel bei der Herstellung der Schreibflüssigkeit erhöhter Viskosität sehr stark verlängert. Wie bereits oben beschrieben, von wenigen Stunden beim Füllfederhalter auf mehrere Wochen beim Gelschreiber.

Gegebenenfalls kann neben dem Farbstoff auch noch ein Pigment in der erfindungsgemässen Schreibflüssigkeit vorhanden sein. Als Beispiele können hier Aluminium oder andere Metalle genannt werden. Es hat sich auch als zweckmäßig erwiesen, nur Pigment statt Farbstoff zu verwenden.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Schreibgeräte, die erfindungsgemässe Schreibflüssigkeit enthalten. Insbesondere hat sich die erfindungsgemässe Schreibflüssigkeit bei dem bekannten Rollerballsystem bewährt.

Die Schreibgeräte können eine Schreibspitze mit externer Spitzenabdichtung oder eine Schreibspitze mit interner Spitzenabdichtung aufweisen.

Die Schreibgeräte mit den erfindungsgemässen Schreibflüssigkeiten sind auf vielen Gebieten einsetzbar, insbesondere im Schul- und Bürobereich.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

	Gewichtsprozent
Wasser	64.5
Verdickungsmittel	0.3
Baktericid	0.2
Polare Lösungsmittel	25.0
Sonst. Zusätze	4.0
pH-Einstellmittel	1.0
Duasyn Säureblau*	5.0

Resultat ist eine im sauren Milieu blaue Schreibflüssigkeit, welche sich durch Behandlung mit Alkalien in eine gelblichrote Flüssigkeit überführen lässt. Durch Behandlung mit verdünnter Sulfid-Lösung erhält man eine farblose Flüssigkeit.

\* Handelsname für Acid Blue 93 von Clariant AG

##### Beispiel 2

	Gewichtsprozent
Wasser	68.5
Verdickungsmittel	0.3
Baktericid	0.2
Polare Lösungsmittel	25.0
Sonst. Zusätze	4.0
pH-Einstellmittel	1.0
Bromthymolblau	1.0

Resultat ist eine im sauren Milieu gelbe Schreibflüssigkeit, welche sich durch Behandlung mit Alkalien in eine blaue Flüssigkeit überführen lässt.

##### Beispiel 3

	Gewichtsprozent
Wasser	68.5
Verdickungsmittel	0.3
Baktericid	0.2
Polare Lösungsmittel	25.0

	Gewichtsprozent
Sonst. Zusätze	4.0
pH-Einstellmittel	1.0
Methylrot	1.0

Resultat ist eine im sauren Milieu rote Schreibflüssigkeit, welche sich durch Behandlung mit Alkalien in eine gelbe Flüssigkeit überführen lässt.

#### Beispiel 4

	Gewichtsprozent
Wasser	68.5
Verdickungsmittel	0.3
Baktericid	0.2
Polare Lösungsmittel	25.0
Sonst. Zusätze	4.0
pH-Einstellmittel	1.0
Phenolrot	1.0

Resultat ist eine im sauren Milieu gelb-orange Schreibflüssigkeit, welche sich durch Behandlung mit Alkalien in eine rötlich-violette Flüssigkeit überführen lässt.

#### Patentansprüche

1. Schreibflüssigkeit mit erhöhter Viskosität, die ein Gemisch aus Wasser, polaren Lösungsmitteln, einem Verdickungsmittel und einem Farbstoff als wesentliche Bestandteile umfasst, wobei der Farbstoff in der Lage ist, durch Einwirken pH-Wert erhöhender bzw. senkender und/oder oxidierender bzw. reduzierender und/oder komplexierender bzw. dekomplexierender Stoffe oder Gemische davon seinen Farbton zu ändern.
2. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität im Bereich von  $0,7 \times 10^3$  bis  $50 \times 10^3$  [mPa  $\times$  s] liegt.
3. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 64 bis 69 Gew.-% enthalten ist.
4. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren Lösungsmittel höhere Alkohole, Diöle oder Triöle bzw. Gemische daraus sind.
5. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdickungsmittel ein Biopolymer oder ein synthetisches Polymer ist und in einer Menge von 0,05 bis 0,4 Gew.-% enthalten ist.
6. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff Acid Blue 93 ist.
7. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff im Gemisch mit einem Pigment vorliegt.
8. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein pH-Einstellmittel.
9. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass oberflächenaktive Mittel enthalten sind.
10. Schreibflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Konservierungsmittel vorhanden ist.

- Leerseite -